

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 004 880

U 2202 VI/48 a

ANMELDETAG: 23. MAI 1953

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 21. MÄRZ 1957

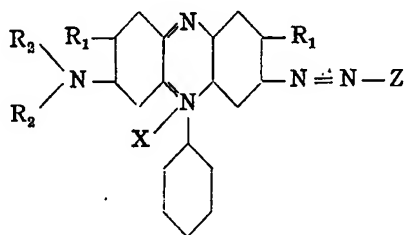
1

Die Erfindung betrifft die elektrolytische Abscheidung von Kupfer aus einem wäßrigen sauren Bad und insbesondere die Anwendung bestimmter Zusatzmittel für die wäßrigen sauren Bäder.

Hauptgegenstand der Erfindung ist die Erzeugung von elektrolytischen Kupferabscheidungen mit hohem Metallglanz und großer Leuchtkraft unmittelbar aus dem galvanischen Bad, ohne daß Polieren notwendig wäre.

Ein weiterer Gegenstand ist die Erzeugung von elektrolytischen KupfERNIEDERSCHLÄGEN, die gute Nivelliereigenschaften besitzen, d. h. die eine glatte Oberfläche auch dann ergeben, wenn sie auf Gegenstände aufgebracht werden, die vom Polieren her Schrammen oder Kratzer aufweisen.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer vorgeschlagen, bei dem eine wäßrige Lösung elektrolysiert wird, die ein oder mehrere Kupfersalze, z. B. Kupfersulfat und Kupfernitrat, und ferner Zusatzmittel enthält, die den Glanz und die Leuchtkraft des galvanisch gefällten Kupfers zu verbessern vermögen, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß die Elektrolyse bei gleichzeitiger Anwesenheit von Thioharnstoff und/oder einem substituierten Thioharnstoff und einem oder mehreren Safraninen, z. B. Phenosafranin, Tolusafranin, Mauvein usw. und/oder einer oder mehrerer Safraninderivate der Formel A



in der R_1 und R_2 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl, X ein Anion, wie Chlorid, Bromid, Jodid, Fluorid, Sulfat, Bisulfat oder Nitrat, und Z ein aromatischer Rest bedeuten, der Phenyl, Naphthyl oder ein durch aminosubstituierte Amino-, Oxy- oder Alkoxygruppen substituierter Phenyl- oder Naphthylrest sein kann, durchgeführt wird.

In der obigen Formel A ist das dort angegebene Anion X verhältnismäßig unwichtig; außer den im vorigen Absatz genannten Anionen könnte es auch ein organisches Anion, z. B. Formiat, Acetat, Propionat usw., sein. Die Verbindungen der obigen Formel sind, wenn sie einem sauren Kupferbad zugesetzt werden, hochionisierte Verbindungen; dabei liegt dann das Anion X im Gemisch mit den anderen Anionen des Bades, z. B. dem Sulfat-, dem Nitration usw., vor.

Saures Bad zur Herstellung galvanischer Kupferüberzüge

Anmelder:

The Udylyte Corporation, Detroit,
Mich. (V. St. A.)Vertreter: Dr.-Ing. H. Ruschke, Berlin-Friedenau,
und Dipl.-Ing. K. Grentzenberg, München 13,
Ainmillerstr. 26, Patentanwälte

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 26. Mai 1952

Richard A. Fellows, Grosse Pointe, Mich.,
Edwing Wellington, Hoover,
und Henry Brown, Huntington Woods, Mich. (V. St. A.),
sind als Erfinder genannt worden

2

Bei alleiniger Anwendung von Thioharnstoff treten zahlreiche Nachteile auf, zu denen Sprödewerden der Platte selbst bei niedrigen Konzentrationen, verhältnismäßig enger Bereich der Stromdichten, innerhalb dessen Metallglanz erreicht wird, die Notwendigkeit einer niedrigen Arbeitstemperatur usw. gehören. Wenn man die durch Formel A dargestellten Verbindungen allein anwendet, kann man keinen glänzenden bzw. leuchtenden Niederschlag erzeugen. So bringt die alleinige Anwendung des als Diäthyltolusafraninazodimethylanilin bezeichneten Farbstoffes in einem sauren Kupfersulfatbad bei optimaler Konzentration über einen weiten Bereich der Stromdichte einen feinkörnigen Niederschlag hervor, bei dem jedoch Metallglanz und Leuchtkraft nicht die besten sind. Elektrolytniederschläge aus Kupfersulfatbädern, die Thioharnstoff enthalten, sind in allen Gebieten matt, in denen die Stromdichte niedrig oder mittelmäßig war. Sie sind in ähnlicher Weise matt, wenn sie aus Bädern hergestellt werden, die bei Temperaturen über etwa 24° arbeiten. Es wurde nun überraschenderweise entdeckt, daß die Verwendung beider genannten Mittel gemeinsam bessere Elektrolytniederschläge sowohl hinsichtlich Aussehen als auch hinsichtlich der Nivelliereigenschaften ergibt, wobei die Bedeutung der Arbeitsbedingungen des Bades obendrein noch geringer wird, als wenn man jedes Mittel allein verwendet.

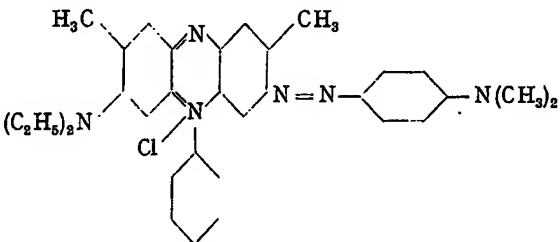
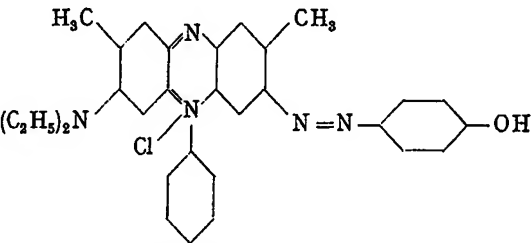
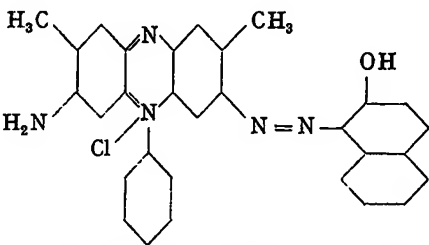
Wenn bei der praktischen Durchführung diese beiden Verbindungen zusammen angewandt werden, wird ein glänzenderer Überzug über einen weiten Stromdichte-

bereich erhalten, der eine Dicke von ungefähr 0,015 bis 0,025 mm hat. Außerdem ist die Konzentration der Thioharnstoffe weniger wichtig, und es können Badtemperaturen von 30 bis 35° C angewandt werden, um einen wirklich hochglänzenden Niederschlag zu erzeugen, der nicht poliert zu werden braucht, wie das bei der Herstellung von Glanzchromüberzügen notwendig ist. Die gemäß der Erfindung erhaltenen galvanischen Niederschläge sind genau mit solchen verglichen worden, die aus Bädern mit Thioharnstoff und anderen Zusatzmitteln, wie z. B. Melassen, Dextrin und gewissen Netzmitteln hergestellt werden. Die Wirkung, die durch diese Zusatzmittel erreicht wird, ist der erfindungsgemäßen weit unterlegen. Es werden Kupferniederschläge erhalten, die den hohen Glanzgrad aufweisen, der zur Erzeugung eines Glanzchromüberzuges unmittelbar auf der Kupferschicht notwendig ist. Noch bessere Ergebnisse werden

jedoch erhalten, wenn man einen Glanznickelüberzug direkt auf der Kupferschicht in ihrer unbehandelten und unpolierten Form niederschlägt und dann diese Glanznickelschicht mit Chrom überzieht. Selbst sehr dünne Glanznickelniederschläge mit Dicken im Bereich von ungefähr 0,0025 bis 0,005 mm, die direkt auf dem unpolierten Kupfer, das gewöhnlich eine Dicke von 0,015 bis 0,018 mm hat, aufgebracht werden, haben einen Glanz, der dem ähnelt, den dicke Schichten von Glanznickel von z. B. 0,025 bis 0,037 mm, die direkt auf Stahl oder andere Metalloberflächen aufgebracht wurden, bei vergleichbaren anfänglichen Oberflächenbedingungen aufweisen.

Beispiele für die Zusatzmittel obiger Formel A, die erfindungsgemäß und in den angegebenen Mengenverhältnissen angewandt werden können, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

		Konzentration g/l	Bevorzugte Konzentration g/l
1.	 <p>Diäthyltolusafraninazodimethylanilin — Janusgrün B</p>	0,0015 bis 0,05	0,015
2.	 <p>Diäthyltolusafraninazophenol — Janusschwarz</p>	0,0015 bis 0,05	0,015
3.	 <p>Tolsafraninazonaphthol — Janusblau</p>	0,0015 bis 0,05	0,015
4.	Janusgrau (Schultz, Nr. 284)	0,0015 bis 0,05	0,015
5.	Dimethyltolusafraninazodimethylanilin	0,0015 bis 0,05	0,015

Mit Erfolg können auch Mischungen der in Tabelle 1 genannten Farbstoffe angewandt werden. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß die Gesamtkonzentration der Farbstoffmischung in dem wäßrigen sauren Bad ungefähr etwa der Konzentration der in Tabelle 1 angegebenen Einzelkomponente entspricht. Im allgemeinen genügen Farbstoffkonzentrationen im Bereich von 0,005 bis 0,04 g/l.

Schwefelverbindungen, die zusammen mit einer Verbindung der Formel A oder Mischungen solcher in den angegebenen allgemeinen Bereichen benutzt werden können, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

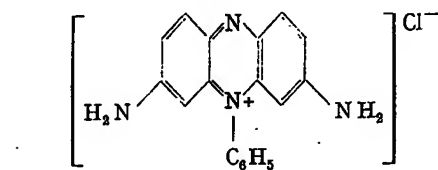
Tabelle 2

		Konzentration g/l	Bevorzugte Konzentration g/l
1.	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ Thioharnstoff	0,001 bis 0,05	0,002 bis 0,015
2.	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{C}=\text{S}$ N-Acetylthioharnstoff	0,001 bis 0,05	0,002 bis 0,015
3.	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{C}=\text{S}$ N-Propionylthioharnstoff	0,001 bis 0,05	0,002 bis 0,015
4.	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ \text{CF}_3\text{C}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{C}=\text{S}$ N-Trifluoracetylthioharnstoff	0,001 bis 0,05	0,002 bis 0,015
5.	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ \text{C}_2\text{F}_5\text{C}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{C}=\text{S}$ N-Pentafluorpropionylthioharnstoff	0,001 bis 0,05	0,002 bis 0,015
6.	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \parallel \quad \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{C}-\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{C}=\text{S}$ N-Furfuroylthioharnstoff	0,001 bis 0,05	0,002 bis 0,015
7.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Dimethylthioharnstoff	0,001 bis 0,05	0,002 bis 0,015
8.	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \parallel \quad \\ \text{NC}-\text{C}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{C}=\text{S}$ Cyanacetylthioharnstoff	0,001 bis 0,05	0,002 bis 0,015

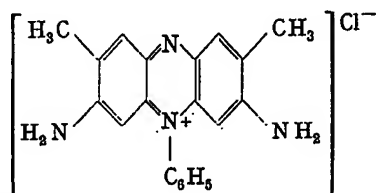
Mischungen der Schwefelverbindungen in Tabelle 2 können zusammen mit einer oder mehreren Verbindungen in Tabelle 1 angewandt werden. Bei Benutzung derartiger Gemische soll die Gesamtmenge der Mischung im Bereich von etwa 0,001 bis 0,05 g/l liegen.

An Stelle der durch Formel A dargestellten Verbindungen ist es möglich, Safranine in Verbindung mit den Thioharnstoffen zu verwenden, um erhöhten Glanz bei den Kupferniederschlägen zu erhalten. Der Glanzgrad und die Nivellierwirkung sind jedoch nicht so hoch wie diejenigen, die bei Anwendung der durch Formel A dargestellten Verbindungen zusammen mit den Harnstoffen aus Tabelle 2 erhalten werden. Gemische der Safranine mit den durch Formel A dargestellten Verbindungen geben bei Anwendung zusammen mit den Thioharnstoffen ebenfalls Kupferniederschläge von hoher Leuchtkraft. Beispiele für Safranine, die die Leuchtkraft von Kupferniederschlägen erhöhen, wenn man sie in Verbindung mit den Thioharnstoffen der Tabelle 2 oder in Mischung mit einer der durch Formel A dargestellten Verbindungen und den Thioharnstoffen der Tabelle 2 benutzt, sind in Tabelle 3 genannt. Wenn ein Safranin oder ein Safraninmisch in Verbindung mit einer Verbindung der Tabelle 2 angewandt wird, soll die Konzentration des Safranins bzw. der Safranine zwischen etwa 0,002 bis 0,03 g/l und vorzugsweise zwischen 0,003 und 0,01 g/l liegen. Bei der Mischung mit den Verbindungen der Formel A und den Verbindungen der Tabelle 2 werden die Safranine vorzugsweise in geringerer Menge angewandt, z. B. 0,003 g/l Safranin in Mischungen mit 0,012 g/l Janusgrün B und 0,003 g/l N-Propionylthioharnstoff.

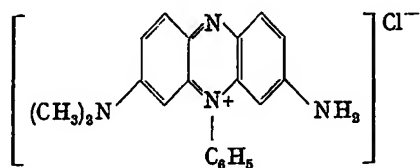
Tabelle 3



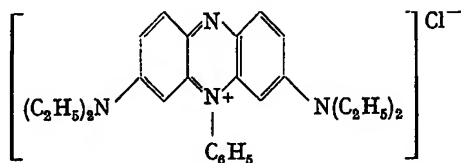
Phenosafranin



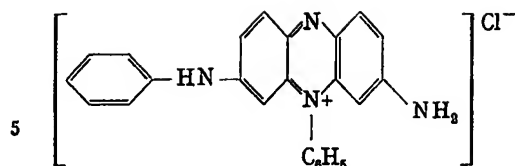
Tolusafranin



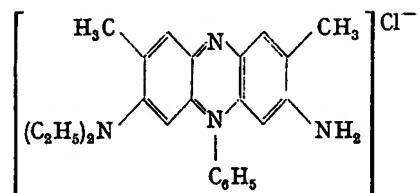
Fuchsia



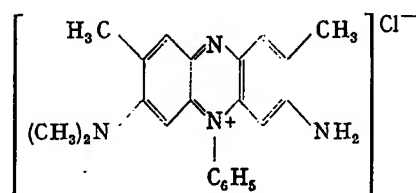
Amethystviolett



Mauvein



Diäthyltolusafranin



Dimethyltolusafranin

Eine etwas höhere Lebensdauer des Bades wird erreicht, wenn man N-Trifluoracetylthioharnstoff und N-Propionylthioharnstoff in Konzentrationen zwischen 0,006 und 0,015 g/l anwendet. Aus diesem Grunde sind diese Verbindungen bevorzugt. Außergewöhnliche Ergebnisse sind mit der Kombination von Janusgrün B in Konzentrationen von 0,006 bis 0,015 g/l und N-Trifluoracetylthioharnstoff und N-Propionylthioharnstoff in Konzentrationen von 0,006 bis 0,015 g/l erhalten worden. Bevorzugt wird eine Konzentration an Chlorid bzw. Bromid oder Jodid von etwa 0,003 bis 0,020 g/l in der Lösung aufrechterhalten. Wenn X ein Fluor-, Sulfat-, Bisulfat- oder Nitration ist, müssen Chlorid-, Bromid- oder Jodidionen vorzugsweise in einer etwa 0,003 bis 0,020 g/l Chlorid äquivalenten Menge zusätzlich anwesend sein. Wie anfänglich ausgeführt, enthält die Lösung, die eine Verbindung enthält, in der X ein anderes Halogen als Fluor ist, wenigstens die bevorzugte minimale Halogenidkonzentration; gewöhnlich zieht man es aber vor, das Halogenid während der Anwendung zu ergänzen, um die Mindestkonzentration von etwa 0,003 g/l aufrechtzuerhalten.

Die Zusammensetzung des sauren Kupferbades kann in ziemlich weiten Grenzen variieren, obwohl das beste Feinstkorn, die größte Leuchtkraft usw. durch die folgende Zusammensetzung erhalten wird.

	Konzentration g/l	Bevorzugte Konzentration g/l
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$..	150 bis 250 g/l	170 bis 200 g/l
H_2SO_4	10 bis 30 g/l	15 g/l

Zu den bevorzugten Arbeitsbedingungen für Bäder mit den in Tabelle 1 genannten Zusatzmitteln in den jeweiligen Mengen gehören kontrollierte Temperaturen, Badbewegungen und Kathodenstromdichten. Die Badtemperaturen können z. B. zwischen 17 und 40° C liegen. Temperaturen über 40° C neigen dazu, den Glanz des

Niederschlag herabzusetzen. Bewegung der Kathode und vorzugsweise eine gleichförmige Luftbewegung sind erwünscht. Kathodenstromdichten von ungefähr 1 bis 10 Amp./qdm können mit Erfolg benutzt werden, wobei die spezielle Stromdichte in erster Linie von der Bewegung des Kathodenfilms und der Gestalt des zu galvanisierenden Gegenstandes abhängt. Im allgemeinen wird eine mittlere Kathodenstromdichte von ungefähr 3 bis 5 Amp./qdm angewandt.

An Stelle der Schwefelsäure können Salpeter- oder 10 Phosphorsäure in ungefähr gleichen Mengen angewandt werden. Außerdem können weitere Ionen aufgenommen werden, die die Leitfähigkeit der Lösung erhöhen, z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumionen. Diese Ionen sind gewöhnlich nur in geringen Konzentrationen vorhanden. Außerdem kann das Kupfersulfat durch Kupfernitrat in ungefähr äquivalenten Mengen ersetzt werden; und beim Ansäuern mit kleinen Mengen Phosphor-, Salpeter- oder Schwefelsäure ist klar die Wirkung einer Kornverkleinerung und Glanzserhöhung des Niederschlages durch Zusätze kleiner Mengen der in Tabelle 1 genannten Verbindungen zu erkennen. Jedoch ist der Grad der Korngröße, der Verringerung bzw. der Erhöhung des Glanzes etwas weniger deutlich, als er bei Anwendung von sauren Bädern hervorgebracht wird, die von Anfang an mit Kupfersulfat hergestellt wurden. Im allgemeinen kann die Kupfersulfat- oder Kupfernitratkonzentration in dem Bad zwischen der sehr geringen Konzentration von 100 g/l bis hinauf zur Sättigung schwanken. Säurekonzentrationen von mehr als 80 bis 100 g H_2SO_4 je Liter oder Mengen anderer Säuren, die in der Azidität 80 bis 100 g H_2SO_4 je Liter entsprechen, setzen die Glanzwirkung, die durch Zusatzmittel der Formel A hervorgebracht wird, herab und sind deshalb zu vermeiden.

In den Bädern dieser Erfindung können Netzmittel 35 mit Vorteil in kleinen Mengen angewandt werden. So sind z. B. oberflächenaktive Verbindungen, Natriumdecylsulfat und das Natriumsalz des sulfatierten Monoäthylenglykoläthers des Decylalkohols in kleinen Konzentrationen von etwa 0,01 bis 0,06 g/l insofern wirksam, als sie die Flecken- und Streifenbildung im Metallniederschlag, die auf Grund vorhandener schädlicher organischer Verbindungen oder übermäßiger Mengen der Glanzzeuger entstehen, herabsetzen. Diese Netzmittel bewirken unter normalen Bedingungen bei Luftbewegung heftige Schäume. In Gegenwart der Zusatzmittel der Tabelle 1 wird diese Schaumbildung jedoch auf ein Mindestmaß herabgesetzt.

Die folgenden galvanischen Bäder werden zur eingehenden Erläuterung der Erfindung beschrieben.

Beispiel I

$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	200,0 g/l
H_2SO_4	15,0 g/l
Janusgrün B	0,015 g/l
Thioharnstoff	0,010 g/l
Temperatur	21 bis 35° C
Kathodenstromdichte	etwa 3 bis 4 Amp./qdm
Luftbewegung	

Beispiel II

$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	200,0 g/l
H_2SO_4	15,0 g/l
Janusgrün B	0,010 g/l
N-Trifluoracetylthioharnstoff ..	0,006 g/l
Natrium-N-decylsulfat	0,01 bis 0,03 g/l
Temperatur	21 bis 35° C
Kathodenstromdichte	etwa 3 bis 4 Amp./qdm
Luftbewegung	

Beispiel III

$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	200,0 g/l
NH_4NO_3	20,0 bis 30,0 g/l
H_2SO_4	15,0 g/l
5 Janusgrün B	0,015 g/l
N-Propionylthioharnstoff	0,001 g/l
Temperatur	21 bis 35° C
Kathodenstromdichte	etwa 3 bis 4 Amp./qdm
Luftbewegung	

Beispiel IV

$Cu(NO_3)_2$	200,0 g/l
HNO_3	10,0 g/l
Janusschwarz	0,010 g/l
15 N-(Furfuroyl)-thioharnstoff...	0,015 g/l
Natriumsalz des sulfatierten Monoäthylenglykoläthers des Decylalkohols	0,01 bis 0,03 g/l
Temperatur	21 bis 35° C
20 Kathodenstromdichte	etwa 3 bis 5 Amp./qdm
Luftbewegung	

Beispiel V

$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	200,0 g/l
25 H_2SO_4	15,0 g/l
Janusgrün B	0,006 bis 0,015 g/l
N-Pentafluorpropionylthioharnstoff	0,02 g/l
Natriumsalz des sulfatierten Monoäthylenglykoläthers des Decylalkohols	0,01 bis 0,03 g/l
30 Temperatur	21 bis 35° C
Kathodenstromdichte	etwa 3 bis 4 Amp./qdm
Luftbewegung	

Beispiel VI

$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	200,0 g/l
H_2SO_4	15,0 g/l
Janusgrün B	0,05 g/l
40 Dimethylthioharnstoff	0,03 g/l
Temperatur	21 bis 35° C
Kathodenstromdichte	etwa 3 bis 4 Amp./qdm
Luftbewegung	

Beispiel VII

45 $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	200,0 g/l
H_2SO_4	15,0 g/l
Diäthyltolusafrasin	0,002 g/l
Temperatur	21 bis 35° C
Kathodenstromdichte	etwa 3 bis 4 Amp./qdm
50 Luftbewegung	

Beispiel VIII

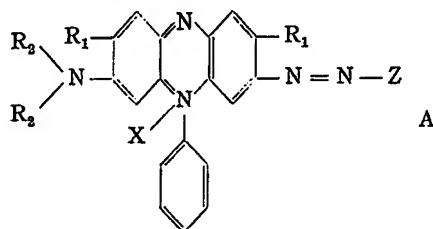
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	200,0 g/l
H_2SO_4	15,0 g/l
Tolusafrasin	0,008 g/l
55 Temperatur	21 bis 35° C
Kathodenstromdichte	etwa 3 bis 4 Amp./qdm
Natriumdecylsulfat	0,03 g/l
Luftbewegung	

Aus dem Vorangehenden geht hervor, daß man mit 60 Hilfe der Verbindungen, die durch Formel A dargestellt werden, insbesondere Janusgrün B, stark glänzende Kupferüberzüge aus sauren Kupfersulfatbädern bei Anwendung niedriger Konzentrationen der Thioharnstoffverbindung erzielen kann, wobei das Sprödewerden 65 und die durch übermäßige Konzentrationen von Thioharnstoffverbindungen verursachte Bildung von Streifen und Maserungen verringert wird. Ferner wird auch die Abscheidungsgeschwindigkeit bzw. die Erschöpfung der Thioharnstoffverbindungen während der Elektrolyse 70 weitgehend verringert, so daß weniger häufige und kleinere

Zusätze an Thioharnstoffverbindungen notwendig sind, um den hohen Metallglanz der Kupferabscheidung beizubehalten.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer, bestehend aus einer sauren wäßrigen Lösung mit einem oder mehreren Kupfersalzen, z. B. Kupfersulfat und Kupfernitrat, und Glanzzusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß es einerseits Thioharnstoff und/oder einen substituierten Thioharnstoff und andererseits ein oder mehrere Safranine, z. B. Phenosafranin, Tolusafranin, Mauvein usw. und/oder ein oder mehrere Safraninderivate der Formel



enthält, in der R_1 und R_2 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl, X ein Anion, wie Chlorid, Bromid, Jodid, Fluorid, Sulfat, Bisulfat oder Nitrat, und Z ein aromatischer Rest bedeuten, der ein Phenyl-, Naphthyl- oder ein durch aminoalkylsubstituierte Amino-, Oxy- oder Alkoxygruppen substituierter Phenyl- oder Naphthylrest sein kann.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einerseits 0,001 bis 0,05 g/l Thioharnstoff und/oder substituierten Thioharnstoff und andererseits entweder 0,002 bis 0,03 g/l Safranin oder 0,0015 bis 0,05 g/l einer Verbindung der Formel A oder etwa 0,003 g/l Safranin und 0,0015 bis 0,05 g/l einer Verbindung der Formel A enthält.

3. Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als substituierten Thioharnstoff N-Acetyl-, N-Propionyl-, N-Trifluoracetyl-, N-Pentafluorpropionyl-, N-Furfuroyl-, Dimethyl- oder Cyanacetylthioharnstoff enthält.

4. Bad nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Verbindung der Formel A Janusgrün B, Janusschwarz, Janusgrau, Janusblau oder Dimethyltolusafraninazodimethylanilin enthält.